



BEST AVAILABLE COPY

① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願

昭和 50 年 9 月 25 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発 明 の 名 称 離 型 剤

2. 発 明 者 茨木市園田町10番20号
堀 内 紀 男
(ほか2名)

3. 特 許 出 願 人

*オサカシタクラウナグリンペンキヤ
大阪市北区鶴田町番地新阪急ビル
コフダ
(285) ダイキン工業株式会社
代表者 山 田 修

4. 代 理 人

大阪市東区平野町2の10平和ビル 電話06(203)0941番
(6521) 井 理 士 三 枝 英 二

5. 添 附 書 類 の 目 録

(1) 委 任 状 1 通
(2) 願 審 副 本 1 通
(3) 明 細 1 通
(4) 図 1 通

50 116220

明 細 書

発 明 の 名 称 離 型 剤

特 許 請 求 の 範 囲

1 (A) 一般式 $R_fXOPO(OH)_2$

(式中 R_f は炭素数4~20のパーフルオ
ロアルキル基; X は $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 又
は $-SO_2N(R')C_lH_{2l}-$ で表わされる二価の
有機基、ここで Z は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 Cl
又は OR (R は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COCH_3$ 、
 COC_2H_5 又は $-CH_2COOH$ 若しくはその塩)、
 m は0~4の整数、 R' は炭素数1~4のア
ルキル基、 l は1~4の整数)で表わされ
るパーフルオロアルキル基含有りん酸エス
テル若しくはその塩及び

田界面活性剤、シリコンオイル及び沸点100

①特開昭 52-39587

④公開日 昭52.(1977) 3.26

②特願昭 50-116228

②出願日 昭50.(1975) 9.25

審査請求 未請求 (全11頁)

庁内整理番号

7003 4A
6613 37

⑤日本分類

1301E3
256A01

⑤Int.Cl.

C10M 3/42
C10M 3/46
C10M 3/24
B29C 11/04

で以上の高度に弗素化された有機化合物の

少なくとも1種以上

を有機系溶媒に溶解若しくは分散させたことを
特徴とする離型剤。

発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は離型剤、更に詳しくは合成樹脂又はゴ
ム(以下合成樹脂といい、又それらの発泡体をも
含む)等の高分子物質又はセメント、セラミック
等の成型物製造の際に使用される離型剤に関する。
従来例えばシリコンオイル、鉱物油、パラフィ
ンワックス、脂肪酸誘導体、グリコール等の天然
若しくは合成化合物や、タルク、マイカ等の無機
物等が高分子物質やセメント、セラミック等の成
型の際の離型剤として使用されている。一般にこ
れらの離型剤は被成型物が導入される以前に型に

塗布され、離型寿命の短い場合には毎回導入前に塗布されるのが普通である。シリコンオイルは離型性が良好なため最も普遍的に使用されている離型剤であるが、この場合でもウレタンやエポキシ樹脂のように接着性の強い物に使用する場合、酸化珪素の微粉末等を添加して離型剤膜の強度を改良したものをしかも多量に塗布する必要がある。この様に多量に塗布することは離型剤の被成型体への移行を招き、成型物表面の後処理、例えば塗装や接着処理が不可能になるばかりでなく、コスト面からも望ましいことではない。

又パーフルオロアルキル基を含有するりん酸エステルはその低表面エネルギー性の故に、撥水剤、油剤、界面活性剤等への用途を見出しつつあり、一般的には離型性を有することも公知である。し

-3-

ルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩に特定の他成分を少なくとも1種以上併用することにより、従来の離型剤の有する欠点を全て解決できること、更に離型剤濃度が1%以下の低濃度でも十分使用でき、しかも予期に反して潤滑性能の向上と離型寿命の延長も達成できることを発見し本発明を完成した。

即ち本発明は(A)一般式 $R_fXOPO(OH)_2$ (式中 R_f は炭素数4~20のパーフルオロアルキル基、 X は $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 又は $-SO_2N(R')C_lH_{2l}-$ で表わされる二価の有機基、ここで Z は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 C_6 又は OR (R は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 又は $-CH_2COOH$ 、若しくはその塩)、 m は0~4の整数、 R' は炭素数1~4のアルキル基、 l は1~4の整数)で表わされるパーフルオ

ロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩及び界面活性剤、シリコンオイル及び沸点100℃以上の高沸点に非素化された有機化合物の1種以上を有機系溶媒に溶解若しくは分散させたことを特徴とする離型剤に係る。

かし本発明者等が上記物質を離型剤として実用すべく検討した所、この化合物をアルコール性溶液や水性液として型に塗布するときは成る程度の離型性を発揮するが、このような溶液では成型用型へ塗布した場合濡れ性が非常に悪く型表面を均一に濡らすことができず、実用的にはこの化合物単独で離型剤として使用することは困難であることが判明した。特にパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの濃度が数パーセント以下の場合には、このいわゆるはじき現象が特にひどく、例えば10%以上の高濃度にすれば、はじき現象は比較的軽微であるが経済性を考えると、とうてい使用できるものではない。

本発明者等は上記従来の離型剤の欠点を改善すべく鋭意研究を重ねた結果、上記パーフルオロ

-4-

本発明の離型剤は型に塗布したときに、いわゆるはじき現象がなく優れた離型性能と離型寿命を発揮する。更に本発明離型剤の特長すべき性質として液状のシリコンオイルや高沸点に非素化された有機化合物を混合した場合にも液状特有の「ベタツキ感」がなく、このため被成型物への離型剤の転写が殆ど見られない特徴を有し、しかも潤滑性が改良されている点が挙げられる。

本発明で使用されるパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルはりん酸(オルトリン酸、化学

本発明で使用するパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルはりん酸(オルトリン酸、化学

-5-

-6-

式 H_3PO_4 又は $PO(OH)_3$) の3つの水酸基の水素原子の1個が、炭素数4~20のパーフルオロアルキル基を一部に有する有機基で置換された化合物を指し、この化合物の例としては例えば一般式



(式中 R_f は炭素数4~20のパーフルオロアルキル基; X は $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}-$ 又は $-SO_2N(R')C_lH_{2l}-$ で表わされる二価の有機基、ここで Z は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 Cl 、 OR (R は H 、 CH_3 、 C_2H_5 、 $COCH_3$ 、 COC_2H_5 又は $-CH_2COOH$ 若しくはその塩)、 m は0~4の整数、 R' は炭素数1~4のアルキル基、 l は1~4の整数)

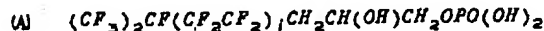
-7-

使用することができる。塩の具体的例示としては例えばアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等を挙げることができる。之等パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル若しくはその塩のうち好ましいものは、 R_f が炭素数7~20のパーフルオロアルキル基であり、 X がアルキル基又は OH 、 $-OCH_2COOH$ 、 $-SO_2N<$ 等の極性原子団を有し、 m 及び l が1~3の整数であるりん酸エステル及びその塩である。本発明においては上記一般式で表わされるパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル及びその塩を単独でも或いは2種以上併用して使用することもできる。

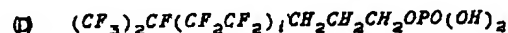
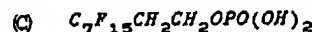
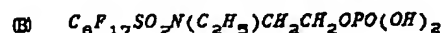
次に本発明で使用される界面活性剤としては、通常のアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性の界面活性剤のいずれをも挙げることができ

-9-

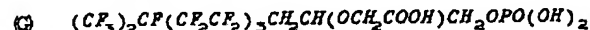
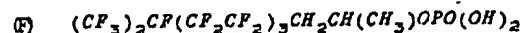
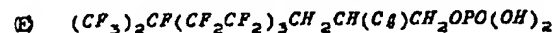
で表わされる化合物を挙げることができる。之等パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの例を更に具体的に示すと以下のようである。



$i = 3$ 以上の混合物



$i = 3$ 以上の混合物



本発明においては上記一般式で表わされるパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの塩をも

-8-

特に限定はない。之等各種の界面活性剤の例を挙げれば次の通りである。

アニオン性界面活性剤

高級脂肪酸アルカリ塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルりん酸エステル、含弗素カルボン酸、含弗素スルホン酸等

カチオン性界面活性剤

高級アミノハロゲン酸塩、ハロゲン化アルキルピリジニウム、第4級アンモニウム塩等

ノニオン性界面活性剤

ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、シリルピタ

-10-

ンアルキルエステル、シュガーエステル類等

両性界面活性剤

ベタイン型、イミダソリン型等を含む、2級、3級アミンや4級アンモニウム塩等アニオン基としてはカルボン酸、硫酸エステル、スルホン酸、りん酸エステル型が有用である。

本発明においては之等界面活性剤の1種又は2種以上を使用することができ、離型剤の使用目的に応じて例えば溶解性、耐熱性、被成型物との非反応性等を考慮して選択される。好ましい界面活性剤は、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルとイオンのに反応するカチオン性窒素原子を有し、更に同一分子内に親水性基を有する、例え

-11-

施例と比較すればその離型性は問題にならない程悪いものであり、更にこれら界面活性剤をシリコン系離型剤に添加した場合には、無添加のものと比較して離型性能は低下することが知られている。これに反してパーフルオロアルキル基含有りん酸エステルに界面活性剤を添加した組成では、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステル単独組成のものより数段優れた相乗効果を示し更にパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル単独では到底実用できない低濃度まで使用範囲が拡大され、その経済的な効果は非常に大きいものである。この優秀なる効果は例えばパーフルオロオクタン酸アンモニウム、パーフルオロオクチルスルホン酸カリウムあるいは

$R_fCH_2CH(OH)CH_2NH(CH_2)_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ のよ

-13-

特開昭52-39587(4)

ばポリオキシエチレンアルキルアミン型やベタイン型のものであり、之等は型金属の防蝕性、パーフルオロアルキル基含有りん酸エステルの溶解性の面で優れている。

界面活性剤の使用割合は界面活性剤の種類、界面活性剤添加離型剤の有機系媒体に対する濃度等により異なり一概に定められるものではなく、広い範囲に亘つて使用することができる。該使用量は好ましくはパーフルオロアルキル基含有りん酸エステル1重量部に対し0.05~0.5重量部、より好ましくは0.1~0.3重量部が適当である。但し1重量部以上界面活性剤を添加しても特に離型性能、離型寿命が低下することはない。

界面活性剤の中には若干の離型性能を有するものもあるが、本発明の比較例にも示した様に、実

-12-

うなパーフルオロアルキル基を含有するがりん酸エステルでない他の低分子量物にも見られない大きな特徴である。

次に本発明において用いられるシリコンオイルとしては室温で液状又は半固体状の沸点100℃以上、融点150℃以下の非硬化形のポリシロキサンで、側鎖にはアルキル基、フロロアルキル基、フェニル基等を有するものが好ましく、より好ましくはメチル基含有量の高いものが望ましい。

又高度に弗素化された有機化合物(以下高弗素化合物と略す)とは沸点が100℃以上の弗素化され得る原子が高度に弗素化されたものをいう。この様な化合物としては例えば $H(CF_2CF_2)_nCF_3$ 、 $((CF_3)_2CF(CF_2)_n)_2$ 、 $C_8(CF_2CF_2)_nCH_2F_2$ の如く高度に弗素化されたアルキル化合物、ハフスフルオ

-14-

ロフロベンオリゴマーの如きインナーオレフィン
 類及びその誘導体、 $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCHFCF_3$ 又
 は $F(CF_2CF_2O)_nCHFCF_3$ の如きヘキサフルオロ
 ロピレンオキサイド又はテトラフルオロエチレン
 オキサイド等のポリエーテル類、 $(C_4F_9)_3N$ の如
 き高度に弗素化されたアミン類等を挙げることが
 でき、更に具体的に $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CF(CF_3)_2$
 δP 207 $^{\circ}C$ 、 $CF_3(CF_2)_4CCl_3$ δP 143 $^{\circ}C$ 、
 $Cl(CF_2CFCF_2)_3Cl$ δP 203 $^{\circ}C$ 、 $C_2F_5CFCF_2CF_2CFCF_2$
 δP 119 $^{\circ}C$ 、 C_9F_{20} δP 125 $^{\circ}C$ 、 C_9HF_{19}
 δP 138 $^{\circ}C$ 、 $CF_2Cl(CF_2)_5CHF_2$ δP 123 $^{\circ}C$ 、
 $CHF_2(CF_2)_7CF_2Cl$ δP 162 $^{\circ}C$ 、 $C_{11}HClF_{22}$
 δP 191 $^{\circ}C$ 、 $CF_3(CF_2)_2\overline{CF(CF_2)_4CF_2}$ δP
 123~126 $^{\circ}C$ 、 $\overline{CF_2(CF_2)_4CF(CF_2)_3CF(CF_2)_4CF_2}$
 δP 225 $^{\circ}C$ 、ヘキサフルオロプロペンドリマー

-15-

ロスが多く不適当である。

シリコンオイル及び高弗素化合物の使用割合は
 広い範囲に亘つて定めることができるが、好まし
 くはそれぞれ前記したパーフルオロアルキル基含
 有りん酸エステル1重量部に対して0.05~5重
 量部、より好ましくは0.2~3重量部とするのが
 良い。各使用割合が上記0.05~5重量部の範囲
 内にあるときは、得られる離型剤の被成型物への
 転写が少なく、又ベタツキもなく、且つ優れた離
 型性が達成されて好ましい。

本発明の離型剤はパーフルオロアルキル基含有
 りん酸エステル若しくはその塩に、界面活性剤、
 シリコンオイル及び高弗素化合物の少なくとも1
 種以上を併用して、之等を有機系溶媒に溶解若し
 くは分散させることにより製造される。

-17-

特開昭52-39587(5)

δP 110~114 $^{\circ}C$ 、テトラフルオロエチレン
 ペンタマー δP 130~132 $^{\circ}C$ 、パーフルオ
 ロデカリン δP 142 $^{\circ}C$ 、パーフルオロブチル
 テトラヒドロフラン δP 102 $^{\circ}C$ 、
 $F(CF(CF_3)CF_2O)_nCHFCF_3$ δP 193 $^{\circ}C$ 、
 $(C_4F_9)_3N$ δP 174 $^{\circ}C$ 等を例示することが出
 来る。これらの大部分は常温で液状であるが、一
 部固体のものも含まれる。融点は150 $^{\circ}C$ 以下で
 ある。

シリコンオイル及び高弗素化合物はいずれも室
 温で液体又は半固体であつて沸点が100 $^{\circ}C$ 以上、
 融点が150 $^{\circ}C$ 以下のものであるが、被成型物の
 成型温度が高い場合には、更に高い沸点の化合物
 を使用する必要があるが、室温硬化成型の場合に
 も沸点が100 $^{\circ}C$ 以下の化合物を使用すると揮発

-16-

有機系溶媒としては例えばメタノール、エタノ
 ール、プロパノール、イソプロパノール等のアル
 コール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチ
 ルイソブチルケトン等のケトン類、エチルエーテ
 ル、イソプロピルエーテル、ジオキサラン、テトラ
 ハイドロフラン等のエーテル類、酢酸エチル、酢
 酸ブチル等のエステル類、四塩化炭素、塩化メチ
 レン、塩化エチレン、トリクロルエチレン、パー
 クロルエチレン、トリクロルエタン、トリクロロ
 フルオロメタン、テトラクロロジフルオロエタン、
 トリクロロトリフルオロエタン等のハロゲン化炭
 化水素類などが挙げられる。之等有機系溶媒は単
 独でも或いは併用しても用いることができる。

本発明離型剤の有機系溶媒中における濃度(パー
 フルオロアルキル基含有りん酸エステルと、界

-18-

面活性剤、シリコンオイル及び高弗素化合物の1種以上との総和の媒体中における濃度)は、離型剤の使用目的によつて異なり、1回の離型だけを目的とする場合は通常0.1重量%以下で十分であるが、一度の離型剤塗布で特に寿命を長期間要求する場合には、通常0.5~2.0重量%、好ましくは1~10重量%が適当である。

本発明の離型剤には更に必要に応じて離型剤塗布被膜を強固にする目的のため、酸化珪素、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、弗化カーボン等の粉末を添加したり、ポリビニルアルコールや酢酸ビニル樹脂等の増粘被膜形成剤等を添加することも可能である。

本発明において離型の対象となる成型物の原材料としては、例えばポリウレタン、クロロブレン

-19-

実施例 1

実験番号1、2、3の調整法について下記に詳細に説明し、4以下はこれらと同様であるので相異点のみ説明する。原料及び配合割合は第1表にまとめて示す。

操作(1): 前記に例示したりん酸エステル10部をイソプロパノール(以下IPAと略す)90部に溶解する。

実験番号1

操作(1)で作った液にポリオキシエチレンアルキルアミン系界面活性剤ニツサンイミンL-207(日本油脂(株))をりん酸エステル1部に対し0.25部加え、IPAでりん酸エステルとL-207の合計量で1%になる濃希釈する。

-21-

特開昭52-39587(6)

ゴム、ポリカーボネート、弗素ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成樹脂若しくは合成ゴム、適宜の天然樹脂若しくは天然ゴム等が挙げられる。

本発明離型剤を型に塗布するには通常公知の方法を用いれば良く、例えば離型剤を型に浸漬、吹付、刷毛塗り等により、或いは布に浸み込ませて塗りつけることにより塗布して媒体を蒸発除去すれば良い。成型対象物によつては、媒体の蒸発をしなくても良いことがあるが、ウレタン樹脂の成型などでは、完全に蒸発除去しなければならない。

次に本発明の実施例を挙げる。単に部及び%とあるはそれぞれ重量部及び重量%とする。

ウレタンフォームの離型試験

(I) 離型剤の調整

-20-

実験番号2

シリコンオイルのトーレスリコンSH200(350cst)(トーレスリコン(株))5部をメチルクロロホルム45部に溶かした液を操作(1)で作つたりん酸エステルのIPA溶液100部に加えた後、第1表の溶剤種類の項に記載の溶剤(イソプロパノール/メチルクロロホルム=2/1)でりん酸エステルとシリコンオイルの和の濃度が3%になる濃希釈する。

実験番号3

操作(1)で作つたりん酸エステル液100部にポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル系界面活性剤ニツザンニオジHS206(日本油脂(株))2.5部を加えた組成10.25

-22-

g に、高弗素化合物 $F[CP(CF_3)CF_2O]_4CH_2CF_3$ 1 部をトリクロロトリフロロエタン 36 部に溶かした液 37 g を加え、ジメチルアミンで中和した後りん酸エステル、界面活性剤および高弗素化合物の和の濃度が 1 ％になる様第 1 表記載の混合溶剤で希釈する。

実験番号 4

操作 (1) と同様にりん酸エステル ④ を用いて IPA 溶液を作りポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル界面活性剤であるニツサンノニオン HS 208 (日本油脂 (株)) を表記濃度に加えアンモニア水で中和した後表記離型剤濃度に IPA-水溶剤で希釈する。

実験番号 5

りん酸エステル ④ をエタノールに操作 (1) と

-23-

油性酸化珪素微粉末 0.1 部を混合し、これら 3 成分の和の濃度が 1 ％になる様調製する。

実験番号 8

第 1 表記載の組成で実験番号 2 と同様に調製する。

実験番号 9

第 1 表記載の組成で実験番号 3 と同様の手順で調製する (但し中和せず)。

比較例 1

実験番号 1

操作 (1) の液を IPA で濃度 1 ％に希釈する。

実験番号 2 ~ 4

第 1 表記載の溶剤及びシリコンオイル又は高弗素化合物を用い、いずれも濃度 1 ％の液を作る。

-23-

同様に溶解する。この溶液にポリオキシエチレンアルキルアミン系界面活性剤ニツサンイミン L-204 (日本油脂 (株)) を加え、表記の溶剤によつて表記の濃度に希釈する。

実験番号 6

1,1,2-トリフルオロトリクロロエタンにりん酸エステル ④ 0.67 g 及び高弗素化合物として $C_8(CFC_2CF_2)_3C_8$ 0.33 g を加え 1 ％液を作る。

実験番号 7

1,1,2-トリフルオロトリクロロエタンと 1,2-ジフルオロテトラクロロエタンの 1:1 混合液を溶剤に用い、りん酸エステル ④ 1 部、シリコンオイルであるフロロシリコン PS-1265 (トーレシリコン (株)) 1 部及び親

-24-

実験番号 5

IPA とメチルクロロホルム 1:1 混合溶剤 99 g にトーレシリコン SH 200 (350 c. st.) 0.8 g 及びパーフルオロオクタノイルツウアシッドアンモニウム塩 0.2 g を加え、混拌溶解させる。

(II) 離型試験及び結果

上記の様にして得られる各離型剤を用いて、ウレタンフォームの成型における離型試験を行なつた。第 1 表に各離型剤の組成とともに離型試験結果を示す。なおウレタンフォームの離型試験方法は次の通りである。

1 試験用硬質ウレタンフォームの組成

A 液

PPG-SU-450L 100 部
(三井東圧 (株) 製ポリオール)

-25-

CC₈F (発泡剤) 44 部

トリエチレンジアミン 0.3 部

N,N-ジメチルエタノールアミン 1.5 部

L-5320 1.5 部
(日本ユニカー(株)製発泡剤)

B 液

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 115.4 部

2 試験条件

アルミ板上に離型剤を刷毛塗りし風乾する。次いでウレタンフォーム上記-A、B液を混合し、直ちに上記アルミ板上へ傾斜し25℃室温下に発泡硬化させる。1時間放置後離型性能を手感にて次の規準により判定する。

離型性能判定規準

5: アルミ板を傾斜するだけで取れる

-27-

④ ニツサンナイミン L-204

⑤ パーフルオロオクタン酸アンモニウム

シリコンオイル及び高弗素化合物

記 号 内 容

(イ) トーレスシリコン SH200 (350
c. st.)

(ロ) トーレスシリコン SH200 (1000
c. st.)

(ハ) フロロシリコン FS-1265

(ニ) $F[CF(CF_3)CF_2O]_4CH_2CF_3$

(ホ) $C_8(CFC_2CF_2)_3C_8$

(ヘ) $(CF_3)_2CF(CF_2)_4CF(CF_3)_2$

ソルベント

略 号 内 容

IPA イソプロパノール

-29-

4: 手で殆ど力を加えずに取れる

3: 手で力を入れれば取れる

2: 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接し

た面の一部が接着、破壊する

1: 手で取ろうとしたとき、アルミ板と接し

た面の殆ど全面が破壊する

尚第1表及び後記第2表においては界面活性剤、シリコンオイル、高弗素化合物及びソルベントはそれぞれ記号又は略号で表わしたがその内容は次の通りである。

界面活性剤

記 号 内 容

① ニツサンナイミン L-207

② ニツサンノニオン HS206

③ ニツサンノニオン HS208

-28-

MC メチルクロロホルム

TTE トリクロロトリフルオロエタン

E エタノール

DTE ジフルオロテトラクロロエタン

Tol トルエン

Ac アセトン

第 1 表

実験番号	りん酸エステル	界面活性剤		シリコン又は高弗素化合物		離型剤濃度 (%)	離型性	寿命 (回)	ソルベント	
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)				種類	混合比
1	(A)	①	0.25	-	0	1	5	12	IPA	-
2	(A)	-	0	(イ)	0.5	3	5	15	IPA/MC	2/1
3	(A) のジメチルペンタ	③	0.25	(ニ)	1	1	5	14	IPA/TTE	1/4
4	(B) の NH ₄ 塩	③	0.4	-	0	1	5	11	IPA/水	9/1
5	(C)	③	0.25	-	0	1	4~5	8	E/DTE / TTE	1/1/2
6	(D)	-	0	(ホ)	0.5	1	5	7	TTE	-
7	(E) (注1)	-	0	(ハ)	1	1	4~5	9	TTE/DTE	1/1

-31-

(注1) 親油性 SiO₂ 粉末を(E)に対し10%添加した。

エポキシ樹脂の離型試験

(I) 離型剤の調整

実施例 2

実験番号 1, 2 及び 3

混合ソルベント (IPA/メチルクロロホルム = 2/1) に前記に例示したりん酸エステルの中の(A)の化合物とトリシリコン SH200 (1000 p.p.m.) を第2表記載の割合および濃度で加え約50℃に加熱し振盪溶解させる。

実験番号 4, 5 及び 6

IPAに溶解させたりん酸エステル(A)の10%溶液と、トリフルオロトリクロロエタンに溶解

実験番号	りん酸エステル	界面活性剤		シリコン又は高弗素化合物		離型剤濃度 (%)	離型性	寿命 (回)	ソルベント	
		種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)				種類	混合比
8	(B) のジメチルペンタ	-	0	(ロ)	2	1	4~5	8	IPA/Tol	1/1
9	(C)	③	0.2	(イ)	0.4	1	4~5	12	Ac/MC	1/1
1	(A)	-	0	-	0	1	4	3	IPA	-
2	-	(イ)のみ				1	2	0	Tol	-
3	-	(ハ)のみ				1	3	1	TTE	-
4	-	(ホ)のみ				1	3	1	"	-
5	-	(イ)/(ロ)=5/1				1	2	0	IPA/MC	1/1

-32-

させた高弗素化合物 (CF₃)₂CF(CF₃)₂CF(CF₃)₂ の10%溶液とを作り、これらを第2表記載のりん酸エステルと高弗素化合物との割合になる様に混合する。

次いでIPAと1,1,2-トリフルオロトリクロロエタンで離型剤濃度が第2表記載の濃度になるよう希釈する。例4を例にとると、りん酸エステルのIPA溶液100gと高弗素化合物液15gを混合し、これにIPA479.3gと1,1,2-トリフルオロトリクロロエタン555.8gを混合攪拌することにより1%濃度の離型剤1150gを得る。例5, 6も同様の方法で調製される。

比較例 2

実験番号 1~3

-33-

-34-

りん酸エステル、シリコンオイル又は高弗素化合物を第2表記載のソルベントに表記濃度で溶解させる。

(II) 離型試験および結果

上記の様にして得られる各離型剤を用いてエポキシ樹脂の離型試験を行った。第2表に離型剤組成及び離型試験結果を示す。尚離型試験方法は次の通りである。

1 試験用エポキシ樹脂の組成

エポコート #828 (シエル化学製) 100 部

トリエチレンテトラミン 1.0 部

2 金型及び成型条件

銅金型へ各離型剤を刷毛塗りし風乾する。金型は寸法が直径40mm、厚さ2mmの盤みを有する円板成型用で、中央部に硬化後成型品を取り出しや

なわずに離型性が悪化するまで行なり。即ち上記判定規準で3以上の場合は離型剤を塗布せずに成型を繰り返し、2以下になつた1つ前の成型回数を離型寿命とする。離型性は離型寿命に近いところで急激に低下し、その点までは殆ど同じ離型性を示す。表の離型性の値はこうして測定したときもつとも多数回表われた離型性の判定値である。

特開昭52-39587(10)

すくするためのピンを立てておく。上記エポキシ樹脂組成をよく混合して金型に注入し、常温で2時間放置後、100℃で1時間加熱して硬化させた後、ピンを引張つて成型物(円板)を金型から取出し、そのときの手感で離型性能を下記規準で判定する。

離型性能判定規準

- 5 殆ど力を加えなくても成型物が型から取れる
- 4 軽い力を加えれば取れる
- 3 少し力を加えれば取れる
- 2 力を加えても取れにくい
- 1 成型物が金型に接着してしまつて、力を加えても全く取れない。

離型寿命は離型剤を1回塗布後、更に塗布を行

表 2

試験番号	りん酸エステル	シリコン又は高弗素化合物	離型剤濃度(%)	離型性能	寿命(回)	ソルベント	
						種類	混合比
1	(a)	(a)	0.25	5	6	IPA/MC	2/1
2	(a)	"	1.0	5	6	"	"
3	(a)	"	4.0	4	5	"	"
4	(a)	(h)	0.15	5	5	IPA/TTE	1/1
5	(a)	"	0.3	5	6	"	"
6	(a)	"	1.5	5	8	"	"
1	(a)	-	0	3	1	IPA	-
2	-	(b)のみ	1	1	0	Tol	-
3	-	(h)のみ	1	3	1	TTE	-

実 例 比 較 例

手 続 補 正 書 (自 発)

6 前記以外の発明者及び代理人

(1) 発 明 者

茨木市下槇橋3丁目10番2号
 甲 斐 慎 一 郎

摂津市一津屋700 江 風 家
 新 庄 正 義

(2) 代 理 人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル
 (7651) 弁理士 掛 樋 悠 路

昭和50年11月14日

特許庁長官 斎 藤 英 雄 殿



1. 事 件 の 表 示

昭和50年 特 許 願 第 116228 号

2. 発 明 の 名 称

離 型 剤

3. 補 正 を す る 者

事件との関係 特許出願人

住 所

オセチルシタフスノブレンベンキョウ
 大阪市北区御田日赤地新飯倉ビル
 コウザキョウ

名 称

(288) ダイキン工業株式会社

4. 代 理 人

大阪市東区平野町2の10 平和ビル内 電話06-203-094100

(6521) 弁理士 三 枝 英 二

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

7. 補 正 の 対 象

明細書中発明の詳細な説明の項

8. 補 正 の 内 容

別紙添附の通り

補 正 の 内 容

1 明細書中第6頁下から第3行「挙げられる。」

とあるを「挙げられる。また本発明の組成物は
 物品の一時的な密着を防止するいわゆるアンチ
 フロッキング剤としての優れた効果も有してい
 る。」と訂正する。

2 明細書中第9頁第6～8行「Xがアルキル・

.....を有し、」とあるを「Xが置換基Zとし
 てOH、 $-OCH_2COOH$ 等の極性原子団を有する
 $-CH_2CH(Z)C_mH_{2m}$ -基であるか又は
 $-SO_2N(R')C_lH_{2l}$ -基で、」と訂正する。

3 明細書中第19頁第11～12行「ポリビニ

ルアルコール」とあるを「アクリル系樹脂」と
 訂正する。

(以 上)